

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-158648

(43)公開日 平成11年(1999) 6月15日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 2 3 C 22/00		C 2 3 C 22/00	Z
C 0 3 C 17/28		C 0 3 C 17/28	A
	17/30		A
C 0 4 B 41/82		C 0 4 B 41/82	A
// C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	A
審査請求 未請求 請求項の数 7 書面 (全 8 頁)			

(21)出願番号	特願平9-363369	(71)出願人	596152316 北沢薬品株式会社 大阪府中央区北浜3丁目2番24号 北沢ビル
(22)出願日	平成9年(1997)11月25日	(72)発明者	中村 直哉 大阪府摂津市香露園11-19
		(72)発明者	大西 進 兵庫県神戸市東灘区魚崎南町6-2-6
		(72)発明者	堀内 康人 奈良県大和郡山市小泉1086-92

(54)【発明の名称】 表面処理方法

(57)【要約】

【課題】ステンレス、アルミニウム等の金属やガラス、陶磁器、紙、樹脂等の通常接着性の乏しい基材表面を処理することにより、防汚性、防塵性、防水性、防湿性、防錆性、潤滑性、離型性、撥水撥油性、汚染剥離性（一旦汚れが付着しても容易に汚れのみ剥離する）等の表面特性を付与し、これらの特性の耐久性に優れた表面処理方法。

【解決手段】ケイ素、アルミニウム又はチタンを含む化合物で、これらの原子とアルコキシ基、OH基等が直接結合したもので処理し、基材表面を被膜として覆い、又はこれを下地として、その上にシリコン又はフッ素化合物、及びこれらの誘導体で上塗り処理を行うことにより特性を付与する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $R_nX(OR')_{m-n}$ （但し、式中Rはアルキル基、アルケニル基又はフェニル基、R'はアルキル基、Xはケイ素、アルミニウム又はチタンを表し、 $n=0\sim3$ 、アルミニウムは $m=3$ 、ケイ素又はチタンは $m=4$ ）で示される化合物又はこれらの加水分解生成物から選ばれた少なくとも一種を基材表面に処理することを特徴とする表面処理方法。

【請求項2】請求項1の一般式において、Xがケイ素である事を特徴とする表面処理方法。

【請求項3】請求項1の一般式において、Xがアルミニウムである事を特徴とする表面処理方法。

【請求項4】請求項1の一般式において、Xがチタンである事を特徴とする表面処理方法。

【請求項5】請求項1から4までのいずれかの方法で基材表面を下地処理し、その上に上塗り処理を行うことを特徴とする表面処理方法。

【請求項6】請求項5の上塗り処理としてシリコン化合物またはその誘導体を用いることを特徴とする表面処理方法。

【請求項7】請求項5の上塗り処理としてフッ素化合物またはその誘導体を用いることを特徴とする表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は金属、ガラス、陶磁器、紙、樹脂等の基材表面を処理することにより基材表面に防汚性、防塵性、防水性、防湿性、防錆性、潤滑性、離型性、汚染剥離性、撥水撥油性等の表面特性を付与し、これらの特性の耐久性に優れた表面処理方法。

【0002】

【従来の技術】従来、金属の表面処理は主として防錆、防食の目的で、化成処理が行われてきた。例えば鋼板や亜鉛面にリン酸被膜処理や、アルミ板にアルマイト被膜処理などが行われている。またコーティング等のためには種々の前処理が試みられている。これらの被膜処理は鋼板やアルミ板の防錆や表面保護が主な目的の処理である。一般に金属等の表面の接着性向上に各種のカップリング剤や金属酸化物が効果があることは知られている。またフッ素樹脂等の加熱処理により、非粘着性を付与することは公知である。しかし、例えばステンレス鋼やガラス等の表面の防汚性、接着性、或は塗装性向上等に関しては簡易な表面処理技術は十分確立されていない。また金属に限らず一般に密着性の乏しい基材に対し、耐久性に優れた表面特性を付与し、しかも緻密性に優れた薄い被膜で、常温でも硬化できる処理方法は知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記の如く従来はステンレス、アルミニウム等の金属のみに限らず、ガラス、

陶磁器、紙、樹脂等の通常接着性の乏しい基材表面に耐久性のある薄い被膜を作り、しかもその被膜を常温硬化で処理することはできなかった。この点に関し、本発明は接着性を高める反応に基づく処理により、又この下地処理と上塗り剤との巧みな組合わせにより処理することで解決した。そして、基材表面に防汚性、防塵性、防水性、防湿性、防錆性、潤滑性、離型性、汚染剥離性、撥水撥油性等の表面特性付与を可能にし、苛酷な使用環境下においても、これら表面特性の耐久性に優れた表面処理方法を見出した。しかも、ごく薄い透明な緻密性に優れた被膜で、常温硬化も可とする特徴をもつものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の前記課題はケイ素、アルミニウム、又はチタンを含む化合物を単独または二以上の混合物を用いて、基材表面を処理することにより達成される。それらは主にアルコキシ基、またはOH基がケイ素、アルミまたはチタン原子に直接結合した化合物が良い。これらによって基材表面に水素結合し、また縮合反応により被膜を形成する。さらにこれを下地として、その上にシリコン化合物又はフッ素化合物及びこれらの誘導体により上塗り処理を行うことによってその効果がより顕著に達成される。

【0005】ケイ素化合物としては、一般にオルガノアルコキシシラン又はこれを加水分解して得られるオルガノシラノールが適している。反応は加熱又は触媒により加速できる。触媒として酸、アルカリ又は有機アミン類などを用いることができる。有機アミン触媒として第三級アミンで、 pK_a が8以上、特に9以上がのぞましい。オルガノシラノールはもちろん他の製法で得るものも使用できる。例えばオルガノハロシランを水と接触すると加水分解反応を起こしてシラノール化合物を生成するなどの方法である。オルガノアルコキシシランとしては、たとえばモノメチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、テトラメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、モノフェニルトリメトキシシラン等で、この他シランカップリング剤も挙げることができる。これらは加水分解によりオルガノシラノールとなる。オルガノシラノールとしては、一般に $R_nSi(OH)_{4-n}$ で表され、ここでRはアルキル基、アルケニル基またはフェニル基で、 n は0~3である。例えばモノメチルシラノール、ジメチルシラノール、トリメチルシラノール、シラノール（テトラハイドロキシシラン）、モノエチルシラノール、ジエチルシラノール、トリエチルシラノール、モノプロピルシラノール、ジプロピルシラノール、トリプロピルシラノール、トリイソプロピルシラノール、ジフェニルシランジオール等を挙げることができる。オルガノシラノールは加熱またはは触

媒により、容易に基材表面で水素結合し、さらに縮合反応により強固な被膜が形成される。また常温でも反応は進行する。

【0006】またアルミニウム化合物では例えばトリアルコキシアルミニウム化合物、及びこれらの加水分解生成物、例えば水酸化アルミニウム（トリハイドロキシアルミニウム）等でケイ素化合物の場合と同様に基材表面に被膜が形成される。そのほかトリアルコキシアルミニウム化合物として、トリイソプロポキシアルミニウム、モノsec-ブトキシジイソプロピルアルミニウム、トリエトキシアルミニウムなどが挙げられる。又アルミニウム系カップリング剤も用いることができる。

【0007】チタン化合物としては、ケイ素化合物と同様にオルガノアルコキシチタン、及びこれを加水分解して得られるオルガノチタノールであり、オルガノアルコキシチタンとして、例えばモノメチルトリメトキシチタン、ジメチルジメトキシチタン、ドリメチルモノメトキシチタン、テトラメトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラプロポキシチタン、テトラn-ブトキシチタン、テトラエトキシチタン、ジフェニルジメトキシチタンなどで、この他チタンカップリング剤も挙げることができる。オルガノチタノールとしては、 $R_nTi(OH)_{4-n}$ の一般式で表され、ここでRはアルキル基、アルケニル基またはフェニル基であり、nは0~3である。例えばモノメチルトリハイドロキシチタン、ジメチルジハイドロキシチタン、トリメチルハイドロキシチタン、テトラハイドロキシチタン、モノエチルトリハイドロキシチタン、モノプロピルトリハイドロキシチタン、ジフェニルチタンジオール等を挙げることができる。

【0008】これら化合物のOH基は、基材表面のOH基との間で水素結合による被膜形成が考えられ、加水分解で生成するOH基の多い方が被膜の形成がより強固である。即ち $RSi(OH)_3$ 、 $Si(OH)_4$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $RTi(OH)_3$ 、または $Ti(OH)_4$ は基材表面で水素結合し、さらに速やかな縮合反応あるいは架橋反応をすることにより、より強固な被膜が形成され上塗り剤と強固な結合性を示す。

【0009】これら化合物の濃度は0.1~20重量%が好ましく、その溶剤としてアルコール類、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等、またパラフィン系炭化水素や芳香族炭化水素の一般有機溶剤、例えばn-ヘキサン、トルエン、クロロベンゼン等を用いることができ、これらの混合物でもよい。さらにこれらの化合物を二種以上の混合物として使用する場合、その混合割合は任意の比率が選べる。被膜は所定の濃度に調整した液を刷毛等で塗布や吹き付けあるいは浸漬等により得ることができ、これを風乾または加熱処理することにより被膜が形成される。このように常温でも硬化できることが一

つの特色であるが、加熱処理は被膜をより迅速に形成する効果がある。

【0010】また、有機アミン系触媒等を加えることにより、反応を加速し容易に被膜形成ができる。有機アミン系触媒は第三級アミンであって、酸の解離定数pKaが8以上のものが有効で、9以上のものが更に好ましい。

【0011】対象基材はステンレス鋼、アルミ板、鉄板などの金属、PET、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスチレン、塩ビ、ポパール、ナイロン、ABS等の樹脂、フィルム、繊維（天然、合成）、紙やガラス、陶磁器等に被膜処理することができる。本発明は、又前述の処理を下地処理として、その上にシリコン化合物、フッ素化合物またはこれらの誘導体の上塗り処理を施すことにより、下地処理の前記特性をより高めて生かし、さらにこれら上塗り処理自体の各種機能をも付与することができる。勿論、この下地処理層と上塗り処理層との密着性も優れ、苛酷な使用条件における耐久性にも問題がない。シリコン化合物の上塗り処理を行う場合、シランカップリング剤やその他のシラン化合物、ポリオルガノシロキサン、反応性シリコン等を用い、二層またはそれ以上の多層塗りにすることもできる。シランカップリング剤として、例えば3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0012】フッ素化合物もシリコン化合物と同様の方法で、前述の下地処理の上にフッ素化合物の上塗り処理を施すことができる。フッ素化合物またはその誘導体として、一般式 $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ （但し式中n=1~6）のオメガハイドロパーフルオロアルコールのほか、パーフルオロアルコール、パーフルオロ（メタ）アクリレート、およびそれらのオリゴマーや、その他パーフルオロリン酸エステル、パーフルオロアルキルシラン等を挙げることができる。フッ素化合物又はその誘導体にシリコン化合物を添加することにより、ハイブリッドとしてさらにその効果を高めることができる。シリコン化合物として、オイルやワニスなどの通常のシリコンタイプ以外に、硬化型あるいは変性タイプのシリコンで良好な結果を得る。例えばアミノタイプやアミノポリエーテル、エポキシ、エポキシポリエーテル、カルボキシル、カルビノール等の末端または側鎖をもつ変性タイプのシリコンを用いることができる。

【0013】これら本発明にかかわる表面処理の実用上の例として、ステンレス製のガスコンロ、ガスレンジ鍋、釜や塩ビの壁紙等の防汚やステンレス鋼板又はアルミサッシの防汚等の処理を挙げることができる。例えば、アルマイト加工されたアルミ板を切断加工する場合、その切断面にこのものを塗布すると、腐食防止など

にも効果的である。その他風呂のタイル目地や水道の蛇管にこのものを塗布し、防水、防錆、防汚効果を高めることができる。また親水性のポパルフィルムに耐水性を与えることができる。

【0014】次に実施例により、さらに詳細に説明する。

【0015】〔実施例1〕オルトケイ酸エチル（テトラエトキシシラン）3gを100ccビーカーにとり、これをエチルアルコール3gとさらに、2%塩酸4.1gを徐々に添加し、オルトケイ酸エチルを加水分解する。この際、反応を速やかに進行せしめるため、10%有機アミノ系触媒1gを攪拌しつつ添加する。かかる加水分解生成物として、テトラヒドロキシシラン又はその誘導体を得、これをエチルアルコールにて所定の濃度3%に希釈したものを下地処理剤A-1液とする。このA-1液を用いて、基材表面を加工していない未処理のステンレス鋼板（厚さ0.5mm）を50×100mmの大きさに4枚切断し、その表面に刷毛にてそれぞれ均一に塗布した。塗布した4枚のうち2枚を室温にて約1時間乾燥し、残り2枚を恒温電気炉にて160℃で30分乾燥し、それぞれ塗膜の硬化を行った。一方、上塗り剤として、山南合成（株）製パーフルオロアルコキシシラン化合物を10g取り、これに理論反応量の塩酸にて上記と同様に、有機アミノ系触媒を添加して加水分解を行い、その反応生成物を上塗り剤B-1液とする。このB-1液をエタノール溶液を主体とするアルコール混合物にて所定の濃度10%に希釈する。さらに下地処理とのなじみを良くするため、信越化学工業（株）製の常温硬化タイプ反応性シリコンを2.5gを加えた。次いで上記のA-1液塗布後、それぞれ室温乾燥及び160℃で30分加熱乾燥し、第一層が硬化したもの各1枚に、第二層としてB-1液を塗布、恒温電気炉にて160℃で30分処理を行い、それぞれテスト試料とした。4枚のテスト試料板に、それぞれバナナの果肉約2gをこすりつけ、160℃で30分炭化した。炭化後、室温まで冷却したとき付着した部分、即ち炭化したバナナの果肉をヘラの先で軽く押し出し、その剥離性を比較した。評価は常に4～5人で同時にそれぞれが採点を行い、その最大、最小の結果を除いて平均値を取った。その結果を第1表に示す。

【0016】〔比較例〕未処理のステンレス鋼板（厚さ0.5mm）を50×100mmの大きさに切断し、その表面を何ら処理を施さず実施例1と同様に、バナナの果肉約2gをこすりつけ、恒温電気炉にて160℃で30分間加熱した。焼成後、室温まで冷却したとき、炭化し付着したバナナの果肉を、ヘラの先で軽く押し出して

その剥離性を調べた。評価は常に4～5人で同時にそれぞれが採点を行い、その最大、最小の結果を除いて平均値をとった。その結果を第1表に示す。

【0017】〔実施例2〕また、実施例1における下地処理剤としてテトラヒドロキシシラン以外に、テトラヒドロキシチタン及び前者との混合物を用いて、実施例1と同様にバナナの果肉炭化物での剥離性テストを行った。なお用いたテトラヒドロキシチタンは、日本曹達（株）製の有機チタネートTBT（テトラn-ブトキシチタン）およびTPT（テトライソプロポキシチタン）で、溶剤にはイソプロピルアルコールを使用した。未処理と比較し、その結果を第2表に示した。

【0018】〔実施例3〕また、剥離性の耐久性を評価するために、実施例1及び2におけるステンレス鋼板での剥離性テスト終了後、試料片を約40℃の温水槽に浸漬して付着した炭化物を軽く擦って除去し、その際の付着物の除き易さを官能的に○×で評価した。次いでこれらを洗浄乾燥後、再び上記と同様にバナナの果肉約2gをこすりつけ、160℃で30分加熱処理後、付着物の剥離性を評価した。これを10回繰り返し、毎回同様の評価を第3表に示した。

【0019】次いでオルガノアルコキシチタンの加水分解により、基材表面に被膜形成を行い、その表面に塗料を塗布し、そのとれやすさを比較検討を試み実施例4に示した。

【0020】〔実施例4〕日本曹達（株）製の有機チタネートTBT（テトラn-ブトキシチタン）を、イソプロピルアルコールで3%に希釈してから、これを刷毛にて40mm角の厚さ0.3mm未処理のステンレス鋼板、厚さ0.5mmアルミ板、1.3mmガラス板のそれぞれ表面に均一に塗布後、160℃で30分間加熱して塗膜を硬化させ、下地処理をした。次いで上記の下地処理を施した各試験片に、日本ペイント社製のマーキング用スプレー「ニッペホームペイント」（アルキッド樹脂）を塗布し、風乾した。この塗膜に鋭いナイフを用い、素地に達する平行線の溝を1mm間隔で縦、横、各11本をゴバン目に刻み、100ヶ（10×10）のマスを作った。その上にニチバン株式会社製セロテープ（18ミリ巾）を圧着させ、直ちにこれを引き剥がし、100ヶのゴバン目のうち、剥離又は一部欠損がなく、完全に残った個数をもって密着性を評価した（ゴバン目試験）。また同時に比較のため、有機チタネートTBTの下地処理のないものに、上記同様塗料を塗布し、ゴバン目試験を行った。それらの結果を第4表に示した。

【0021】

第1表

比較 例	実験 NO.	第一層		第二層		剥離性 評価
		下地処理剤	硬化条件	上塗り剤	硬化条件	
実施 例	1	未処理 (生地のまま)	——	なし	——	×
	2	A-1液 3%	室温風乾	なし	——	○
	3	A-1液 3%	160℃×30分	なし	——	○
	4	A-1液 3%	室温風乾	B-1液 10%	160℃×30分	◎
	5	A-1液 3%	160℃×30分	B-1液 10%	160℃×30分	◎

基材：ステンレス鋼板

※

A-1液：テトラハイドロキシシランアルコール溶液

B-1液：パーフルオロアルコキシシラン加水分解生成物
アルコール溶液

※※

剥離性評価：◎ 全体的に容易に剥がれる
○ やや剥がれにくい
× ほとんど剥がれない

第 2 表

比較例	実験 NO.	第一層		第二層		剥離性 評価
		下地処理剤	硬化条件	上塗り剤	硬化条件	
1		未処理 (生地のまま)	——	なし	——	×
実施例 2	6	A-2液 3%	室温風乾	なし	——	○
	7	A-2液 3%	160℃×30分	なし	——	○
	8	A-2液 3%	室温風乾	B-1液 10%	160℃×30分	○
	9	A-2液 3%	160℃×30分	B-1液 10%	160℃×30分	◎
	10	A-3液 3%	160℃×30分	B-1液 10%	160℃×30分	○
	11	A-1液/A-2液 3% 3%	160℃×30分	B-1液 10%	160℃×30分	◎

基材：ステンレス鋼板

※

A-2液：テトラヒドロキシチタン (TBT) アルコール溶液

A-3液：テトラヒドロキシチタン (TPT) アルコール溶液

B-1液：実施例 1 と同じ

※※

剥離性評価：実施例 1 と同じ

第 3 表

実験 N O.	第一層		第二層		剥離性の繰り返しテスト結果										総合 評価
	下地処理	硬化条件	上塗り層	硬化条件	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
1'	未処理	—	なし	—	Δ (x)	Δ	x	x	x	x	x	x	x	x	x
5'	A-1液 3%	160℃ ×30分	B-1液 10%	160℃ ×30分	0 (O)	0	0	0	Δ	Δ	Δ	Δ	x	x	Δ
9'	A-2液 3%	160℃ ×30分	B-1液 10%	160℃ ×30分	0 (O)	0	0	0	0	0	0	Δ	Δ	Δ	○

基材 : ステンレス鋼板

実験 N O. 1'、5'、9' は実施例 1 の実験 N O. 1, 5, 9 と同一処理条件

A-1 液 : 実施例 1 と同じ

A-2 液 : 実施例 2 と同じ

B-1 液 : 実施例 1 と同じ

剥離性の繰り返しテスト評価

○ 容易に剥離

Δ やや剥がれにくい

× 剥がれにくい

() 内は温水槽浸漬後の炭化物の取れ易さ : ○ 取れ易い

× 取れにくい

総評価

総合評価

○ 繰り返し性優

Δ 繰り返し性良

× 繰り返し性可

第 4 表

	実験 NO.	基 材 種 類	第一層		第二層		剥離テスト (数値テスト)
			下地処理剤	硬化条件	上塗り剤	硬化条件	
実 施 例 4	12	アクリル 板	未処理	—	な し	—	0/100
	13	同上	※ A-2 液 3 %	160℃×30分	な し	—	100/100
	14	同上	※ A-3 液 3 %	160℃×30分	な し	—	100/100
	15	ガラス板	未処理	—	な し	—	25/100
	16	同上	※ A-3 液 3 %	160℃×30分	な し	—	100/100
	17	ガラス板	未処理	—	な し	—	20/100
	18	同上	※ A-3 液 3 %	160℃×30分	な し	—	90/100

※

A-2 液 : 実施例 2 と同様

A-3 液 : 同上

※※

剥離テスト評価基準 : 剥離テストで完全に残った数/全体の数(100ヶ)